

Tarbourich
1904.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

AMIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES

DU MÊME AUTEUR

1. Action du Mercaptan sur les Quinones (*Bull. Soc. Chim.* 3^e sér., tom. XXV, pag. 313).
 2. Acidimétrie de l'Acide arsénique En collaboration avec M. A. ASTRUC (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* Juillet 1901).
 3. Sur le titrage de l'eau oxygénée (*Journ. de Pharm. et de Ch.* 6^e sér., tom. XV, pag. 422).
 4. Le titrage de l'eau oxygénée par le pharmacien (*Bull. du Sud-Est.* Juin 1902).
 5. Observations pratiques en analyse chimique. 1^{re} Note (*Bull. du Sud-Est.* Novembre 1902).
 6. Observations pratiques en analyse chimique. Réponse à M. Péguier (*Bull. du Sud-Est.* Février 1902).
 7. Technique des Analyses chimiques 1 vol. 509 pages, Maloine, Paris.
 8. Observations pratiques en analyse chimique. 2^{me} Note (*Bull. du Sud Est.* Mars 1903).
 9. Observations pratiques en analyse chimique. 3^{me} Note (*Bull. du Sud-Est.* Mai 1903).
 10. Préparation des Amides secondaires (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* Tom. CXXXVII, pag. 148).
 11. Sur les Amides secondaires (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* tom. CXXXVII, pag. 326).
 12. Sur la structure moléculaire des Albuminoïdes (*Bull. du Sud-Est.* Octobre 1903).
-

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

AMIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 18 Janvier 1904

PAR

J. TARBOURIECH

Pharmacien de 1^{re} Classe

Licencié ès-sciences

Lauréat de l'École Supérieure de Pharmacie

Prix de la Ville de Montpellier

Lauréat de la Faculté des Sciences. — Prix Tempié

Chef des Travaux pratiques de Chimie à l'École Supérieure de Pharmacie

Examineur à l'École de Commerce

Membre de la Société Chimique

Officier d'Académie

Pour obtenir le Diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} Classe



JURY: { MM. MASSOL, *Directeur, Président.*
ASTRE, *Professeur*
BELUGOU, *Agrégé*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

IMPRIMEURS DU BULLETIN DE PHARMACIE DU SUD-EST

1904

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. )	DIRECTEUR.	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. )		{ <i>Hist. natur. des médica- ments et Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. )		
PLANCHON (I. P. )		<i>Chimie générale.</i>
JADIN (I. P. )		<i>Matière médicale.</i>
IMBERT (I. P. )		<i>Pharmacie.</i>
FONZES-DIACON (A. )		{ <i>Chimie analytique et Toxi- cologie.</i>
		<i>Chimie minérale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Minéralogie et Hydrologie</i>
GAUCHER (A. )	chargé de cours <i>Botanique cryptogamique.</i>
ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Pharmacie galénique.</i>
BELUGOU, (A. )	chargé de cours <i>Analyse quantitative.</i>

AGRÉGÉS

MM. GAUCHER (A. )	chargé des fonctions
ASTRUC,	chargé des fonctions.
BELUGOU, (A. )	chargé des fonctions.

Secrétaire : H. GOT (I. P. )

NOTA.—L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BÉHAL

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

J. TARBOURIECH.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
AMIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES

INTRODUCTION

Les produits résultant de la substitution d'un radical monovalent d'acide organique à un atome d'hydrogène de l'ammoniaque furent découverts vers le milieu du siècle dernier par Dumas, qui leur donna le nom d'*amides* et montra la relation qui les unit avec les sels ammoniacaux.

Ces produits, tous de synthèse, répondent à la formule générale



dans laquelle R représente un radical oxygéné.

Vers la même époque (1849), Wurtz découvrait la classe des *amines primaires* qui doivent être considérées comme de

l'ammoniaque dont un atome d'hydrogène serait remplacé par un radical alcoolique ou hydrocarboné.

Ces corps ont la formule générale



dans laquelle R représente un radical non oxygéné.

Dès la même année, W. Hofmann, par un procédé tout différent de celui de Wurtz, arrivait à remplacer simultanément deux et trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque et découvrait, en même temps qu'une méthode très générale de préparation des amines primaires, la classe des amines secondaires et celle des amines tertiaires.

Ces deux groupes de composés rentrent respectivement dans les formules générales



Amine secondaire



Amine tertiaire

dans lesquelles les radicaux R, R', R'', peuvent être d'ailleurs identiques ou différents.

Cette possibilité de souder à l'azote deux ou trois radicaux alcooliques devait amener les chimistes à tenter la même substitution avec deux ou trois radicaux acides, de manière à obtenir successivement les amides secondaires et tertiaires.

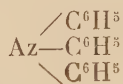
Mais cette opération, très facile quand il s'agit de la préparation des amines, devient extrêmement laborieuse quand on a en vue la préparation des composés amidés.

Il était simple, d'ailleurs, en envisageant l'allure de l'azote dans les divers composés connus jusqu'à ce jour, et leur stabilité variable, de prévoir cette difficulté. C'est, en effet, un fait bien connu que l'introduction dans la molécule d'ammoniaque de un, deux ou trois radicaux alcooliques, électro-positifs quand ils appartiennent à la série grasse, augmente de plus en plus la basicité du composé, au point que les amines secondaires et surtout les amines tertiaires sont des bases plus énergiques encore que l'ammoniaque elle-même. Ces corps donnent, avec les acides, des sels parfaitement cristallisés et doués d'une grande stabilité.

Cette basicité et, partant, la stabilité des sels diminue si, au lieu d'introduire dans les composés des radicaux gras, on y fait entrer des radicaux aromatiques électro-négatifs, tels que le groupement phényle C^6H^5 . C'est ainsi que la plus simple de ces amines, l'aniline $C^6H^5AzH^2$, ne ramène même pas au bleu la teinture rougie de tournesol. Elle donne cependant avec les acides des sels assez stables. Mais les amines secondaires ou tertiaires qui se forment par substitution de deux ou trois résidus phénoliques, aux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque, sont beaucoup moins basiques encore que les précédents. Leurs sels sont aisément dissociés par l'eau, et les composés de la dernière classe, les amines tertiaires aromatiques, ne s'unissent même plus aux acides. La basicité des amines, qui augmente avec le nombre des radicaux gras, se trouve donc diminuée par l'introduction successive de un, deux ou trois radicaux phénoliques.

A mesure que diminue cette basicité, la préparation des composés devient de plus en plus difficile, et il faut, pour les obtenir, mettre en œuvre des actions extrêmement énergiques et violentes. Les amines secondaires aromatiques se

forment surtout par déshydratation, sous l'action du chlorure de zinc, d'un mélange d'aniline et de phénol. Quant aux amines tertiaires, on ne connaît, jusqu'à ce jour, qu'un seul composé appartenant à cette classe, la triphénylamine :



Cette différence capitale dans la facilité de génération des ammoniacques polysubstituées résulte de ce fait, que l'azote ne s'unit qu'avec difficulté aux éléments électro-négatifs, corps simples ou radicaux, tandis qu'il possède une réelle affinité pour les éléments électro-positifs, en particulier pour l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés de la série grasse.

On sait, d'autre part, par l'étude des composés minéraux de l'azote, combien cet élément a peu d'affinité pour l'oxygène et pour les groupements qui renferment ce métal-loïde. Les composés oxygénés de l'azote sont formés avec absorption de chaleur, et leur décomposition se produit avec facilité sous de faibles influences. L'hydroxylamine e'le-même, quoique se rapprochant beaucoup de l'ammoniaque, possède, du fait de la présence d'un oxhydrile dans sa molécule, une grande instabilité ; on ne peut, en effet, la mettre en liberté, sans qu'elle se décompose en azote, ammoniaque et eau.

Il résulte de ce qui précède que l'azote, élément électro-négatif, ne devait théoriquement présenter que de très faibles affinités pour les radicaux d'acides et que la substitution de ceux-ci aux divers atomes d'hydrogène de l'ammoniaque devait s'effectuer avec une difficulté croissante. C'est ce que l'on constate, en effet, quand on tente la préparation de ces

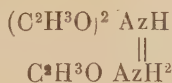
composés et c'est-ce qui explique pourquoi l'étude en est si peu avancée.

Le nombre des amides secondaires ou tertiaires connus jusqu'à ce jour est des plus restreints, et même, parmi les auteurs qui ont obtenu ces composés, certains y sont arrivés par des méthodes entièrement détournées et souvent d'une manière tout à fait imprévue.

La diacétamide fut obtenue pour la première fois en 1857 par Strecker (1) par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acétamide chauffée. Il y avait formation de chlorhydrate d'ammoniaque et d'amide secondaire. La réaction est représentée par la formule suivante :



Toutefois l'action est plus complexe que ne le laisse prévoir cette formule, et Strecker constata que l'amide secondaire formée se combine en partie et molécule à molécule avec un excès d'amide primaire pour donner la triacétodiamide, de formule :



En 1867, Linnemann (2) obtint, lui aussi, la diacétamide, en chauffant pendant six heures l'anhydride acétique avec l'acétamide, en proportion équimoléculaire au-dessus de 250°.

L'année suivante, M. Armand Gautier (3) imagina, pour

(1) *Ann. der Chem. et Pharm.* t. CIII, p. 324.

(2) *Jahresbericht für Chem.* 1867, p. 601.

(3) A. GAUTIER, C. R. t. LXVII. Décembre 1868.

la préparation de la diacétamide, la méthode très simple qui est considérée jusqu'à ce jour comme le procédé général d'obtention des amides secondaires. Cette méthode consiste à faire agir en tube scellé, à la température de 200 degrés, l'acide acétique sur l'acétonitrile. Les deux corps mélangés molécule à molécule se contractent au bout de quelques heures de chauffe et la diacétamide prend naissance par simple addition des deux éléments :



M. Gautier constatait en même temps la formation en petite quantité d'un corps fondant à 68° et bouillant vers 222°, dont il ne cherchait pas à établir la constitution. L'identité du point de fusion avec un autre produit également obtenu par cet auteur et les conditions de sa formation que j'ai répétées avec les homologues supérieurs de ses composants me permettent de penser que ce corps n'est autre chose que la triacétodiamide de Strecker ou tout au moins un mélange de diacétamide et d'acétamide.

En 1871, M. Wickelhaus (1) répéta la préparation de la diacétamide par la méthode de M. Armand Gautier et détermina à nouveau son point de fusion. Il trouva que ce produit fond à 74-75°, température sensiblement différente de celle de 59° obtenue par le précédent auteur.

En 1882, Hofmann (2) obtint la diacétamide par l'action de l'anhydride acétique sur la méthylacétylurée, ce qui donne d'abord la méthyldiacétamide, puis la diacétamide. D'après lui, la diacétamide fond à 82°, et le bas point de fusion

(1) WICKELHAUS. — *Berichte*, t. III, p. 847.

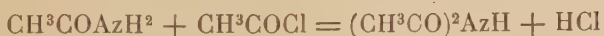
(2) HOFMANN, — *Berichte*, t. 14, p. 2725.

observé antérieurement serait dû à un mélange de diacétamide et d'acétamide.

Les auteurs précédents n'avaient obtenu par les divers procédés déjà signalés que de petites quantités de cette substance. W. Hentzschell (1) réussit à préparer la diacétamide en quantité notable par l'action de l'anhydride acétique sur l'acétamide. Le principe de la réaction est celui de Linne-
man, mais l'auteur abaissa la température de la réaction à celle de l'ébullition des produits réagissants. Il fixa à 77-78° sa température de fusion et étudia un certain nombre de ses propriétés.

Enfin, tout récemment, M. A. Walsh Titherley (2) songea à utiliser pour la préparation de ce composé la réaction qui devait la première se présenter à la pensée comme donnant lieu à la formation de ce produit. Cette réaction, imitée de celle employée par Hofmann pour la préparation des amines secondaires et tertiaires, consiste à faire réagir les chlorures d'acides sur les amides primaires.

Le chlorure d'acétyle et l'acétamide, en solution dans le benzène, donnent naissance à la diacétamide avec élimination d'acide chlorhydrique. La réaction commence dès la température ordinaire et dégage de la chaleur; elle se termine à la température d'ébullition du dissolvant. On la représente par la formule :



L'acide chlorhydrique, mis en liberté, se combine, d'après l'auteur, avec une deuxième molécule d'acétamide, pour donner le corps connu, chlorhydrate d'acétamide $\text{CH}^3\text{COAzH}^2\text{HCl}$.

(1) HENTZSCHELL. — *Berichte*, t. 23, p. 2394.

(2) TITHERLEY. — *Journ. of the Chem. Soc.*, 1901.

La réaction est donc représentée d'une façon complète par la formule :



Telles sont les diverses méthodes employées jusqu'à ce jour pour la préparation de la seule amide secondaire qui ait été l'objet de recherches importantes.

Parmi ses homologues, deux corps seulement ont été obtenus, l'un et l'autre, dans des conditions tout à fait imprévues : ce sont la dipropionamide et la diisobutyramide.

La dipropionamide a été obtenue par MM. Otto et Trögers (1), d'abord par l'action du chlorure de propionyle sur le propionitrile, puis par la méthode de M. Armand Gautier. Le produit obtenu par ces deux procédés est identique. Il fond à la température de 153-154° et bout à 210-220°.

La diisobutyramide n'a été obtenue qu'accidentellement par Hofmann (2), en même temps que l'isobutyramide dans l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'isobutyryle. Je démontrerai plus loin que cette formation paraît due à l'élévation de température qui résulte de la combinaison de l'ammoniaque et du chlorure d'acide, température qui favorise l'action de l'amide primaire formé sur le chlorure d'acide en excès et donne lieu, de ce fait, à la formation d'amide secondaire. A cause sans doute du faible rendement, l'auteur se contenta d'analyser la substance et d'en déterminer le point de fusion. Ce corps fond à la température de 174°. Distillé rapidement, il donne de l'acide isobutyrique et de l'isobutyronitrile.

(1) R. OTTO et J. TRÖGERS. — *Bericht*, t. XXIII, p. 760.

(2) HOFMANN. — *Berichte*, t. XV, p. 977.

Amides tertiaires

L'étude des amides tertiaires est moins avancée encore que celle des amides secondaires. Il est évident, d'ailleurs, pour les raisons théoriques que nous exposons au début de ce travail, que leur préparation doit présenter une très grande difficulté. A en croire les traités modernes de chimie organique, la question cependant paraît résolue, et on obtiendrait ces produits par l'action des anhydrides d'acides sur les nitriles correspondants. La réaction, de même nature que celle qui donne naissance aux amides secondaires, consisterait dans une simple addition des deux composants qui se combineraient d'après la formule :



C'est ainsi qu'en chauffant longuement à 200° l'acétonitrile avec l'anhydride acétique, Wickelhaus (1) put obtenir, mais difficilement, un corps fondant à 78-79°, qu'il déclara être la triacétamide.

Cette affirmation, cependant, paraît mal établie. L'auteur en effet n'a obtenu qu'une petite quantité de matière et il s'est contenté pour établir la composition de ce corps d'effectuer un seul dosage de l'azote. Mais le point de fusion de son produit est exactement celui de la diacétamide, et d'autre part on a essayé de préparer ce corps par une méthode toute différente et très rationnelle et qui n'a pas conduit son auteur au composé décrit par Wickelhaus.

(1) WICKELHAUS. — *Bericht*, t. III, p. 847.

Hentzschell(1), en effet, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la diacétamide sodée, et distillant sous pression réduite les produits de la réaction, a obtenu un corps bouillant à la température de 93-94° sous la pression de 14 millimètres et se solidifiant à froid pour fondre à nouveau rapidement sous une faible élévation de la température ambiante. L'auteur ajoute : « Ce corps se différencie ainsi essentiellement, sous réserve d'une vérification ultérieure, d'un autre produit décrit jusqu'à ce jour comme étant la triacétamide. Point de fusion, 78-79° ».

Cette vérification n'a jamais été faite, et l'étude des amides secondaires et tertiaires n'a pas subi jusqu'à ce jour d'autres développements.

Je me suis proposé, dans ce travail, de préparer un certain nombre d'amides secondaires que peuvent fournir les acides gras à trois, quatre et cinq atomes de carbone et, si possible, les amides tertiaires correspondants.

La première méthode de préparation que j'ai songé à utiliser dans ces recherches est celle de M. Armand Gautier, c'est-à-dire l'action des acides sur les nitriles. Cette méthode, on le verra, m'a donné peu de résultats en opérant dans les conditions qui avaient permis la préparation de la diacétamide; c'est pourquoi j'ai pensé devoir tenter de faire réagir les chlorures d'acides sur les amides primaires, action qui avait été présentée jusqu'à maintenant comme ne donnant pas de résultats. C'est par ce procédé que j'ai obtenu la majorité de ces produits.

Dans un premier chapitre, je décrirai la préparation des amides secondaires symétriques de formule générale



(1) HENTZSCHELL. — *Berichte*, t. 23, p. 2401.

résultant de l'introduction dans la molécule d'ammoniaque de deux radicaux d'acide identiques.

Dans le deuxième chapitre, j'indiquerai un certain nombre d'amides secondaires asymétriques ou mixtes de formule générale



résultant de la substitution de deux radicaux acides différents à deux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque.

Dans le troisième chapitre, j'exposerai les recherches que j'ai effectuées en vue de la préparation des amides tertiaires. (1)

(1) J'ai cru devoir, dans la rapide révision qui précède, conserver aux composés les noms qui leur avaient été donnés par leurs auteurs. Dorénavant j'emploierai pour désigner ces corps ou leurs composants les noms qui doivent leur être attribués suivant les règles du congrès de Genève.

CHAPITRE PREMIER

Amides secondaires symétriques

Le premier terme de la série, le diméthanamide, n'est pas connu, et il n'est pas à ma connaissance qu'il ait jamais été l'objet d'aucune tentative de préparation. Il est permis de penser, d'ailleurs, que les divers modes de préparation des amides secondaires exigeant toutes une certaine élévation de température, ce composé ne se formerait que difficilement, l'acide formique se dédoublant sous l'action de la chaleur en anhydride carbonique et hydrogène.

Il n'en est pas de même pour le diéthanamide, qui a été obtenu par un assez grand nombre de méthodes, toutes précédemment exposées. Son étude est déjà suffisamment avancée, pour que j'aie cru inutile de rechercher son obtention par des méthodes nouvelles. Ce travail a plus spécialement pour objet l'étude des amides secondaires dérivant d'acides à trois atomes de carbone et plus.

Dipropanamide. — Dipropionamide

R. Otto et J. Trogers (1), faisant agir le chlorure de propa-noyle sur le propanenitrile en présence de chlorure d'alumi-

(1) *Berichte*, t. 22, p. 1455.

nium, obtinrent un corps blanc fondant à 152-153° qu'ils crurent être le propanoylpropanamide



Ces auteurs reconnurent bientôt leur erreur, et, dans une note qui suivit de près la première, ils reconnurent que ce corps était, non le propanoylpropanamide, mais bien le dipropanamide $(\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CO})^2\text{AzH}$. Pour bien identifier ce produit, ils le préparèrent par la méthode de M. Armand Gautier et par celle de Strecker. Le point de fusion du produit obtenu était constant; mais l'étude n'en fut guère avancée. Les auteurs se contentèrent de constater que ce corps leur paraissait amorphe et peu soluble dans l'eau.

J'ai pensé devoir en reprendre l'étude; il m'a été possible de l'obtenir par deux méthodes dont une entièrement nouvelle.

I. — ACTION DU PROPANOÏQUE SUR LE PROPANENITRILE.

Dans une première opération, un mélange de 14 grammes de propanoïque et 10 grammes de propanenitrile est introduit dans un tube de verre épais que l'on scelle et que l'on chauffe au bain d'huile. Le thermomètre est monté jusqu'à 220°. On ramène alors la température à 200° et on l'y maintient pendant 4 heures. Après refroidissement le tube est ouvert. Aussitôt une partie du liquide se concrète en une masse de cristaux incolores que l'on sépare soigneusement du reste du liquide. On les essore entre des doubles de papier filtre et on les sèche par une longue exposition au-dessus de l'acide sulfurique. Le rendement est d'environ 3 grammes 50.

Le point de fusion du produit purifié par cristallisation dans l'alcool fort est de 153° .

Dans des opérations ultérieures, effectuées dans les mêmes conditions, le liquide retiré du tube scellé n'a pas cristallisé spontanément. On distille alors ce liquide sous la pression ordinaire. La plus grande partie passe à la distillation jusqu'à la température de 145° . Le thermomètre s'élève ensuite rapidement vers 210° . Si on arrête à ce moment la distillation, le liquide contenu dans le ballon se solidifie bientôt en une masse d'aiguilles blanches possédant le même point de fusion que le produit obtenu par la cristallisation spontanée du liquide des tubes.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Calculs pour (C ³ H ⁵ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.267	0.284	
Trouvé = CO ²	0.5424	0.5777	
id. = H ² O.. ..	0.2076	0.2254	
Soit % — C.....	55.41	55.48	55.81
id. = H.....	8.64	8.82	8.52

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ³ H ⁵ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.235	0.212	
Volume de l'azote recueilli V = 22 ^{cc} ,5		20 ^{cc}	
H = 762 ^{mm}		765	
T = 18 ^o		17 ^o	
Azote trouvé.....	0.02594	0.02326	
Soit Az %.....	11.04	10.97	10.85

II. — ACTION DU CHLORURE DE PROPANOYLE SUR LE PROPANAMIDE

On chauffe en tube scellé un mélange de 11 grammes de propanamide et 13 grammes de chlorure de propanoyle. Ces proportions correspondent sensiblement aux poids moléculaires des deux corps. La température est portée à 95° et maintenue pendant six heures. On laisse ensuite refroidir lentement pendant 24 heures. Le tube se trouve rempli de cristaux blancs d'apparence homogène, avec un très léger excès de liquide.

Après avoir ouvert le tube, la masse cristalline est reprise par l'eau, où elle n'est que faiblement soluble. Le résidu est constitué par une poudre blanche, cristalline, onctueuse au toucher. Le rendement est d'environ 5 grammes, c'est-à-dire qu'il est fortement supérieur à celui fourni par l'action du nitrile sur le propanoïque. Le point de fusion est de 152-153°.

Le produit analysé a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour (C ³ H ⁵ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.229	0.303	
Trouvé CO ²	0.4674	0.6171	
— H ² O.....	0.1846	0.2404	
Soit % C.....	55.47	55.55	55.81
— H.....	8.96	8.81	8.52

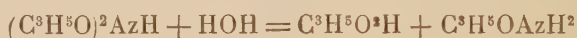
Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ³ H ⁵ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.207	0.262	
Volume de l'azote recueilli V	20 ^{cc}	25 ^{cc}	
H	756	755	
T	14°	14°	
Azote trouvé.....	0.0233	0.02907	
Soit Az %.....	11.26	11.09	10.85

Otto et Trogers, qui avaient déjà obtenu le dipropanamide, avaient cru constater que ce corps était amorphe. Il cristallise au contraire avec la plus grande facilité.

Il est peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par refroidissement. Il se dissout bien également dans l'alcool, l'éther, le benzène, le xylène.

La solution aqueuse est neutre au tournesol; peu à peu, cependant, elle devient nettement acide. Elle possède alors les réactions de l'acide propionique. Cette transformation, lente à froid, est beaucoup plus rapide à chaud. Elle donne naissance par dédoublement de l'amide secondaire à une molécule d'amide primaire et à une molécule d'acide. Elle peut être représentée par la formule suivante :



Le produit chauffé se sublime déjà à une température très inférieure à celle de son point de fusion, et notablement à partir de 100°. La vapeur se condense en belles aiguilles blanches, dans la partie froide du tube qui sert à déterminer le point de fusion.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

On sait que les amides primaires possèdent des propriétés basiques qui leur permettent de se combiner avec les acides minéraux forts en donnant des sels assez stables et cristallisés. En outre, l'éthanamide se combine avec le chlorure de platine et le chlorure d'or en formant des combinaisons cristallines analogues à celles que fournissent les bases ammoniées.

On pouvait se demander si ces propriétés persistent dans les amides secondaires et quelle influence exerce sur elles l'introduction d'un deuxième radical acide.

La préparation même du dipropanamide par la méthode que j'ai inaugurée montre déjà que ce corps ne donne pas de combinaisons stables avec l'acide chlorhydrique. Les conditions mêmes de la préparation sont, en effet, extrêmement favorables à la formation d'un chlorhydrate de dipropanamide : l'acide chlorhydrique, qui prend naissance par l'action du chlorure d'acide sur l'amide primaire, se trouvant comprimé dans un espace clos en présence de l'amide secondaire, pourrait se combiner à lui d'autant plus facilement que la pression à laquelle le gaz se trouve soumis exciterait ses affinités. Or, la matière solide et cristallisée que l'on retire des tubes est constituée non par du chlorhydrate de dipropanamide, mais par l'amide secondaire libre. Il suffit, en effet, d'essorer ce produit pour séparer le chlorure d'acide au sein duquel il s'est formé, et on constate qu'il ne contient qu'une quantité très faible d'acide chlorhydrique provenant de l'imprégnation du corps par une petite quantité de la liqueur mère. Quelques lavages à l'eau ou une recristallisation dans l'alcool suffisent pour enlever au composé toute trace d'acide chlorhydrique.

D'autre part, les cristaux retirés du tube, lavés ou essorés, ne subissent aucune transformation physique ; ils conservent leur forme cristalline et leur aspect transparent, ce qu'on ne pourrait concevoir si le sel hypothétique de l'amide secondaire se trouvait dissocié, soit spontanément, soit sous l'action des dissolvants. On est en droit d'admettre que, dans les conditions de l'expérience, le dipropanamide n'a pas contracté de combinaison avec l'acide chlorhydrique.

On sait que la plupart des composés azotés donnent avec l'acide picrique des sels, souvent peu solubles dans l'eau et généralement cristallisés. Cette aptitude à donner des picrates, qui est l'indice des propriétés basiques des corps, a été mise à profit pour la mesure de l'influence que l'introduction d'un deuxième radical d'acide exerce sur les amides.

Afin d'éviter l'hydrolyse de l'amide secondaire, on a opéré dans le benzène, qui est un excellent dissolvant des amides et de l'acide picrique.

Dans ce but, on dissout une molécule de dipropanamide dans le benzène à chaud et on verse ce liquide dans une solution saturée bouillante d'acide picrique prélevée en quantité telle qu'elle corresponde à une molécule d'acide picrique.

Par le refroidissement du mélange, on obtient des cristaux colorés en jaune, qui, après lavage au benzène, possèdent le point de fusion et la composition du dipropanamide; l'amide secondaire ne s'est donc pas combiné avec l'acide picrique.

On a enfin essayé de combiner le dipropanamide avec le chlorure de platine :

On dissout une molécule de chlorure de platine dans la plus petite quantité possible d'alcool froid et on mélange cette solution avec une deuxième solution faite à chaud de deux molécules de dipropanamide dans l'alcool. Par le refroidissement de la liqueur, on constate que l'amide secondaire recristallise sans qu'il soit entré en combinaison avec le chlorure de platine.

D'autre part, si on évapore à siccité au bain-marie le mélange ci-dessus, préalablement acidulé par l'acide chlorhydrique, on observe, pendant l'évaporation, la formation d'acide propionique et on obtient un précipité nettement

cristallin de couleur orangé qui, à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Poids du chloroplatinate	Poids du platine réduit	Pt %	Théorie pour $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{AzH}_4\text{Cl}$
0.335	0.2530	75.52	75.86

Le produit est donc constitué par du chloroplatinate d'ammoniaque. Il en résulte que le dipropanamide a été simplement hydrolysé par l'acide chlorhydrique avec transformation en sel ammoniacal.

L'ensemble des faits ci-dessus montre que l'introduction d'un deuxième radical acide a fait perdre au propanamide toute propriété basique ; cette influence des groupements électro-négatifs était à prévoir, ainsi qu'on l'a dit au début ; elle peut être rapprochée de celle qu'exercent sur l'azote les radicaux phénoliques, et les propriétés chimiques des amides secondaires grasses permettent de placer ces composés à côté des amines tertiaires aromatiques, tout au moins au point de vue de leur basicité et des affinités qui en découlent.

Dibutanamide. — Dibutyramide normal

Le dibutanamide normal n'a encore jamais été obtenu. Dans le but de le préparer, j'ai mis successivement en œuvre les deux méthodes qui m'ont permis d'obtenir le dipropanamide. J'ai obtenu dans les deux cas un produit identique, cristallisé, possédant bien la composition élémentaire du dibutanamide. Voici le détail de ces opérations :

I. — PRÉPARATION DU DIBUTANAMIDE PAR LE NITRILE
BUTYRIQUE ET LE BUTANOÏQUE

13 gr. 8 de butanenitrile et 17 gr. 6 de butanoïque ont été placés dans un tube scellé et chauffés pendant 4 heures à la température de 190 à 205°. Dans cette opération le liquide prend coloration en brunâtre et se contracte faiblement. Après refroidissement, on ouvre le tube et on constate qu'il ne se produit aucun dégagement gazeux.

On distille le liquide sous la pression ordinaire. La plus grande partie passe avant la température de 180°. Cependant, à partir de 190°, le thermomètre monte rapidement; entre 218 et 230°, le liquide qui distille se condense dans le col du ballon en une masse compacte d'aiguilles blanches.

Le produit solide soigneusement essoré, purifié par cristallisation dans l'alcool et séché dans le vide sur l'acide sulfurique, fond à la température de 107°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Calculé pour (C ⁴ H ⁷ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.236	0.213	
Trouvé CO ²	0.5275	0.4754	
— H ² O.....	0.2121	0.1847	
Soit C %.....	60.96	60.87	61.14
— H %.....	9.94	9.64	9.55

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ⁴ H ⁷ O) ² AzH
Poids de la substance.....	= 0.310	0.279	
Volume de l'azote recueilli V =	24 ^{cc} ,5	22 ^{cc}	
H =	763'5	766	
t =	18°	19°	
Azote trouvé.....	= 0.02832	0.025388	
Soit Az %.....	= 9.16	9.10	8.91

L'opération ci-dessus ne donne qu'un faible rendement. La plus grande partie des deux corps mis en présence se retrouve intacte à la distillation, et la quantité d'amide secondaire obtenue a varié à chaque fois entre 1 gram et 1^{gr},20.

Dans le but d'augmenter ce rendement, j'ai mis, en présence du nitrile, une quantité d'acide supérieure à celle qu'exige la théorie pour la formation d'amide secondaire. Il ne m'a pas paru que la quantité du produit obtenu fût supérieure à celle fournie par l'opération précédente.

On a encore essayé, toujours dans le but d'augmenter le rendement, de prolonger l'action de la chaleur sur le mélange des deux composés, et pour cela on a chauffé les deux corps à 200-205° pendant 24 heures. La proportion de produit obtenu a été sensiblement la même.

PRÉPARATION PAR LE CHLORURE DE BUTANOYLE SUR LE BUTANAMIDE

L'action du chlorure de butanoyle sur le butanamide produit des résultats variables suivant la température de l'opération.

A. — Dans une première série d'expériences, on a fait un mélange de deux corps dans une proportion telle, que le chlorure d'acide se trouvait ajouté en quantité nettement supérieure à celle qui était nécessaire d'après l'équation suivante :



En outre, la température a été élevée parfois jusqu'à 140 ou 150 degrés. Dans ces conditions, le chlorure d'acide agit comme déshydratant et enlève à l'amide primaire une molécule d'eau avec production de nitrile ; en même temps, et

grâce à l'excès du chlorure d'acide ajouté, on observe la formation de chlorure d'ammonium qui paraît être simultanée avec la production d'une certaine quantité d'amide tertiaire.

Voici le détail d'une de ces opérations :

10 grammes de butanamide normal, purifié par cristallisation dans le xylène bouillant, sont introduits avec 18 grammes de chlorure de butanoyle dans un tube qui est scellé et chauffé au bain d'huile. La température s'élève d'abord jusqu'à 140°, on la ramène alors à 115° et on l'y maintient pendant six heures.

Après refroidissement, le liquide contenu dans le tube possède une légère coloration brune, mais n'a subi aucune contraction. Il s'est formé en très petite quantité un produit blanc cristallin que l'on sépare par filtration du liquide surnageant. A l'ouverture du tube, il se produit un dégagement assez fort de gaz acide chlorhydrique.

L'amide secondaire est en solution dans ce liquide; on peut l'en retirer par deux procédés :

Le premier consiste à jeter le liquide dans l'eau à laquelle il ne se mélange pas, mais qu'il surnage en formant une couche huileuse. Au bout de quelque temps, on le voit se solidifier, la masse huileuse forme un gâteau cristallin que l'on sépare mécaniquement de la liqueur aqueuse inférieure et qu'on essore à la trompe; le liquide qui passe à l'essorage contient une forte proportion de nitrile qui provient de la déshydratation partielle de l'amide primaire. Il est facile de séparer ce composé par distillation fractionnée dans le vide; on a pu le caractériser par son odeur et son point d'ébullition (118°).

En outre, le liquide produit par l'essorage de la masse cristalline abandonné à lui-même ou au contact de l'eau, se

remplit assez rapidement d'une nouvelle quantité de cristaux que l'on sépare et recueille comme ci-dessus.

Le produit solide cristallin ainsi obtenu est purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool à 73°. Finalement, on recueille des cristaux parfaitement blancs, fondant à 107°, comme ceux obtenus par l'action du nitrile sur le butanoïque.

Mais ce procédé de séparation du dibutanamide est défectueux et donne lieu à une perte assez considérable de matière, soit que l'amide secondaire reste partiellement en solution dans le mélange de nitrile et de chlorure d'acide qui constitue le liquide huileux ci-dessus, soit que le contact de ce liquide avec l'eau amène plus ou moins rapidement l'hydrolyse du dibutanamide, par suite de l'acidité que donne à la solution aqueuse le contact du chlorure d'acide.

On obtient, en effet, un meilleur rendement en faisant subir, au liquide retiré du tube scellé, le traitement ci-dessous, comme le démontre la comparaison entre deux tubes préparés dans une même expérience :

Ce liquide est introduit dans un petit ballon muni d'un tube latéral à dégagement que l'on met en relation avec un bon réfrigérant, terminé à son tour par un ballon condenseur tubulé, relié lui-même avec une trompe à vide. Pour faciliter l'ébullition du liquide sirupeux, on fait arriver dans sa masse l'extrémité très finement effilée d'un tube qui traverse le bouchon du ballon de Berthelot ; on chauffe le ballon au bain-marie et on fait le vide au moyen de la trompe. A la température d'ébullition de l'eau, on recueille par distillation un liquide incolore constitué par un mélange de nitrile et de chlorure d'acide. Dès que la distillation se rallen-

tit, on jette dans un récipient largement ouvert le liquide épais qui est resté dans le ballon et qui se prend immédiatement en une masse solide cristallisée; on le purifie comme dans le cas précédent au moyen de l'alcool à 75°.

Le produit obtenu fond à 107°.

Le produit blanc cristallin qui avait été séparé par l'essorage du liquide générateur est séché à l'étuve jusqu'à ce qu'il ait perdu toute odeur de chlorure de butanoyle.

On l'identifie alors au moyen des réactions suivantes :

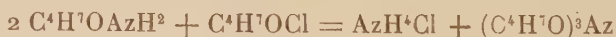
Il est entièrement insoluble dans l'alcool absolu ;

Il est très facilement soluble dans l'eau ;

La solution aqueuse, additionnée de potasse étendue et portée au bain-marie, dégage des vapeurs à odeur ammoniacale, bleuissant le papier de tournesol humide et donnant des fumées blanches avec l'acide chlorhydrique ;

D'autre part, la solution aqueuse, additionnée de nitrate d'argent, donne un précipité blanc caillebotté insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque. — Tous ces caractères démontrent que le produit est constitué par du chlorure d'ammonium.

La formation de ce composé s'explique d'une manière très rationnelle par la formation en quantité correspondante d'amide tertiaire qui prendrait naissance d'après la réaction suivante :



Il n'a pas été possible d'isoler l'amide tertiaire formé qui ne doit être produit d'ailleurs qu'en quantité très faible et l'ignorance complète où l'on est des propriétés de ces corps n'a pas permis de le séparer ni de le caractériser. Il est permis de penser que ce corps, facilement

décomposé par l'eau, se trouve dédoublé dans la séparation du dibutanamide en acide butyrique et amide secondaire qui s'ajoute au produit principal de la réaction.

B. — Dans une deuxième série d'expériences, la proportion de chlorure d'acide mise en présence de l'amide primaire correspondait d'abord exactement à une molécule d'amide primaire. On a pu constater cependant que les rendements étaient beaucoup plus avantageux par l'addition d'un excès de chlorure d'acide; le rendement paraît maximum quand on ajoute une molécule et demie de chlorure d'acide pour une molécule d'amide; au delà de cette limite le rendement se maintient sensiblement égal à ce qu'il est pour la proportion ci-dessus, mais n'est pas amélioré.

Pour ces nouveaux essais, la température a été portée seulement à 95-105° et maintenue pendant une durée de 2 à 6 heures. La durée optimum et suffisante est de quatre heures.

Après le chauffage, on laisse les tubes refroidir pendant 24 heures; ils se remplissent alors d'une masse cristalline blanche formée de longues aiguilles ou de larges lamelles surmontées par un liquide parfaitement incolore; on sépare les cristaux par essorage, on les lave avec l'eau distillée ajoutée par petites quantités et jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus que faiblement par addition de nitrate d'argent; enfin, on les purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool fort.

Quant au liquide séparé par essorage, on le soumet à la distillation dans le vide au bain-marie, et il fournit une nouvelle quantité de cristaux qui, après lavage et purification, possèdent le même point de fusion que les cristaux formés spontanément au sein du liquide, soit 107°.

En opérant avec cette dernière méthode, 60 grammes de butanamide ont produit 23 grammes d'amide secondaire, soit une proportion de plus de 38 % de l'amide employé.

Pour l'analyse, la substance n'a pu être séchée à l'étuve, car elle se sublime notablement vers 80-90°; on l'a desséchée par exposition prolongée au-dessus de l'acide sulfurique concentré, dans le vide.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour (C ⁴ H ⁷ O) ² AzH
Poids de la substance.	0.2397	0.2184	
Trouvé CO ²	0.5157	0.4898	
— H ² O	0.2059	0.1919	
Soit C %.....	60.96	61.04	61.14
— H %.....	9.91	9.76	9.55

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ⁴ H ⁷ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.2740	0.2856	
Volume de l'azote recueilli V	21 ^{cc} ,2	22 ^{cc}	
H	751 ^{mm}	762.5	
t = 17°		17°	
Azote trouvé.....	0.02460	0.02647	
Soit Az %.....	8.98	9.27	8.91

On a déterminé le poids moléculaire de la substance par la méthode cryoscopique en utilisant le benzène comme dissolvant :

Poids du composé dissous.....	= 0.906 %
Point de congélation du benzène utilisé...	= 4°225
Point de congélation du benzène contenant le corps en dissolution.....	= 3°945
Abaissement.....	= 0.280

D'où, en appliquant la formule

$$M = C \times \frac{P}{A}$$

on a le poids moléculaire

$$M = 49 \times \frac{0,906}{0,280} = 158,5$$

D'après la formule brute du corps $(C^4H^7O)^2AzH$, le poids moléculaire théorique est 157.

Propriétés. — Le dibutanamide normal se présente, après recristallisation dans l'alcool, en belles lamelles blanches, fusibles à la température de 107°.

Ce corps ne se dissout que faiblement dans l'eau bouillante et est entièrement insoluble dans l'eau froide. Il est beaucoup plus soluble dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud, ainsi que dans le benzène et le xylène.

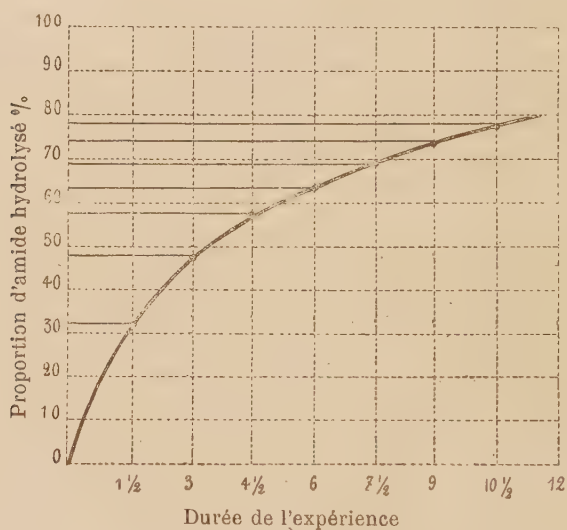
La solution aqueuse de dibutanamide normal prend rapidement une réaction acide, et l'acidité de la liqueur augmente avec le temps, comme le montre l'expérience suivante :

On prépare une série de tubes à essai et l'on place dans chacun d'eux 0 gr. 15 de dibutanamide normal avec 10 centimètres cubes d'eau distillée; ces tubes sont portés au bain-marie bouillant et abandonnés à cette température pendant un nombre d'heures déterminé.

Après refroidissement, on titre, au moyen d'une solution déci-normale de potasse, la proportion d'acide butyrique mise en liberté. Le tableau ci-dessous donne les résultats de cette opération :

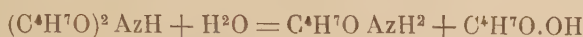
DURÉE de l'expérience	VOLUME de KOH $N/10$ nécessaire pour la neutralisation	PROPORTION % d'amide secondaire hydrolysé
1 h. 1/2	3 c. c. 1	32.5
3 h.	4 » 6	48.3
4 h. 1/2	5 » 5	57.6
6 h.	6 » 1	63.9
7 h. 1/2	6 » 6	69.1
9 h.	7 » 1	74.5
10 h. 1/2	7 » 5	78.7

La courbe ci-dessous donne une expression synthétique de la vitesse d'hydrolyse du dibutanamide.



Cette courbe montre que la vitesse d'hydrolyse de l'amide secondaire est d'autant plus grande que la proportion du produit en solution est plus considérable. En solution très étendue, le dibutanamide n'est que lentement dissocié par l'eau bouillante.

Si l'on fait agir sur la solution d'amide ainsi hydrolysé le réactif de Nessler, on constate qu'il ne se produit aucune précipitation. Il n'y a donc pas eu formation de sels ammoniacaux ; la molécule d'amide secondaire s'est simplement dédoublée en une molécule d'amide primaire et une molécule d'acide. Cette réaction peut être représentée par la formule suivante :



L'action de l'eau seule ou en présence d'acides organiques dilués est donc insuffisante pour hydrolyser entièrement le dibutanamide. Il n'en est plus de même si on opère en présence d'acides minéraux, comme cela résulte de l'expérience suivante :

Dans des tubes à essai, on a placé 0 gr. 15 de dibutanamide avec 5 cc. d'une solution décimale d'acide sulfurique. Les tubes ont été mis au bain-marie bouillant et on a mesuré de 20 en 20 minutes la quantité d'acide mise en liberté en neutralisant, au moyen d'une solution décimale de potasse en présence du tournesol.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

DURÉE de l'expérience	VOLUME DE KOH $N/10$ nécessaire à la neutralisation	PROPORTION D'AMIDE secondaire hydrolysé p. 100
20 minutes	^{cc} 8.8	39.9
40 minutes	11.2	65.1
1 heure	12.7	80.8
1 h. 20	13.9	93.4
1 h. 40	14.5	100.0
2 heures	14.5	100.0

Pour établir la proportion d'amide secondaire hydrolysée, on a tenu compte de la quantité de potasse nécessaire pour neutraliser les 5 cc. de solution décimale d'acide préalablement introduits.

On constate par cette expérience que la prise d'essai a été complètement hydrolysée en moins de deux heures, alors que dans l'essai précédent la décomposition, au bout de 10 h. 1/2, n'avait intéressé que 78 % de la matière mise en œuvre.

En outre, tandis que dans le cas précédent la décomposition était limitée à la formation d'amide primaire, il suffit ici d'ajouter au contenu de l'un des tubes mis en expérience quelques gouttes de réactif de Nessler pour constater la formation d'un abondant précipité brun qui indique la présence de sel ammoniacal. L'amide primaire formé par la seule action de l'eau a été hydrolysé à son tour par l'acide sulfurique et l'on peut représenter par une formule unique les deux réactions successives qui donnent naissance au sel ammoniacal.



De même que le dipropanamide, le dibutanamide ne se combine pas avec les acides minéraux, ni avec l'acide picrique. Il ne donne pas non plus de composé avec le chlorure de platine; sa solution alcoolique ne précipite pas par addition d'une solution alcoolique de chlorure mercurique.

Bis-méthylpropanamide. — Diisobutyramide

On a déjà signalé que Hofmann avait constaté la formation de ce corps dans la préparation de l'isobutyramide. Il

signale que ce mode de préparation de l'amide primaire est rendu par ce fait même défectueux et il conseille de l'abandonner

J'ai repris l'expérience de cet auteur de la façon suivante :

10 grammes de chlorure d'isobutyryle soigneusement rectifiés sont introduits dans un matras avec 150 grammes de xylène desséché sur le chlorure de calcium. Dans ce mélange on fait arriver un courant de gaz ammoniac obtenu par chauffage d'une solution aqueuse concentrée et pure d'ammoniaque. Le gaz est desséché par son passage dans deux éprouvettes garnies l'une de chlorure de calcium (1), l'autre de potasse solide. La partie du tube amenant le gaz qui plonge dans le liquide est fortement élargie pour éviter qu'il ne soit obstrué par suite de la formation de chlorure d'ammonium, insoluble dans le xylène.

Le matras est soigneusement refroidi par immersion dans un bain d'eau et agitation continuelle de la masse. Dans ces conditions, l'isobutyramide produite, extraite par épuisement au moyen du xylène bouillant, n'a pas permis d'isoler une quantité quelconque de diisobutyramide. Il paraît donc vraisemblable que la diisobutyramide obtenue par Hofmann provenait de l'action du chlorure de butyryle sur l'amide primaire déjà formé et pouvait être due à une élévation plus ou moins considérable de la température de

(1) Il est à remarquer que l'emploi du chlorure de calcium comme desséchant du gaz ammoniac ne doit pas être forcément proscrit par suite de la combinaison bien connue de ces deux corps. Au moment où le dégagement gazeux commence à se produire, on observe, en effet, l'absorption d'une forte proportion d'ammoniaque; mais il se produit en même temps une notable élévation de température qui provoque l'instabilité du composé ammoniacal et favorise sa dissociation. Au bout de quelques minutes, le dégagement gazeux s'accélère et ne paraît nullement entravé par la présence du chlorure de calcium.

telle sorte qu'un refroidissement énergique suffit pour éviter sa formation.

PRÉPARATION DU DIISOBUTYRAMIDE

On a procédé, pour l'obtention de ce corps, comme pour la préparation du dibutanamide normal.

8 gr. 7 d'isobutyramide ont été introduits dans un tube de verre avec 10 gr. 55 de chlorure d'isobutyryle. Le mélange a été chauffé à 110-115° pendant 4 heures.

Le liquide, ayant été abandonné au refroidissement dans le tube scellé, a laissé déposer au bout de quelques jours de gros prismes flexibles, blancs, que l'on a séparés mécaniquement du liquide incolore au sein duquel ils se sont formés.

Le composé a été purifié par recristallisation dans l'alcool à 80°. On a obtenu ainsi de belles aiguilles blanches atteignant jusqu'à deux centimètres de longueur et dont le point de fusion, déterminé au moyen d'un tube capillaire, a été trouvé égal à 173-174°. (Point de fusion du diisobutyramide d'après Hofmann: 173° .

Pour l'analyse, la substance a été desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour (C ⁴ H ⁷ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.2144	0.2470	
Trouvé CO ²	0.4702	0.5330	
— H ² O.....	0.1894	0.2149	
Soit C %.....	60.92	60.87	61.14
— H %.....	9.82	9.67	9.55

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ⁴ H ⁷ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.3132	0.2849	
Volume de l'azote recueilli V	25 ^{cc}	21 ^{cc}	
	H 763.5	762	
	T 19	18 ⁵	
Azote trouvé... ..	0.0283	0.0242	
Soit Az. %.....	9.04	9.17	8.91

Le diisobutyramide se présente en belles aiguilles ou en lamelles incolores, fusibles à 173-174°.

Il est à peu près entièrement insoluble dans l'eau. Il se dissout beaucoup mieux dans l'alcool, dans l'éther ou dans un mélange de ces deux dissolvants, surtout à chaud. Il est très soluble dans les dissolvants organiques, chauds et en particulier dans le benzène, le xylène et le chloroforme.

La solution aqueuse est neutre au tournesol.

Bis-Méthylbutanamide. — Diisovaléramide

La préparation du diisovaléramide par la méthode de M. Armand Gautier est des plus laborieuses. Tant qu'on ne dépasse 200-205°, température à laquelle les homologues inférieurs du diisovaléramide prennent naissance, on constate par la distillation du mélange des deux liquides réagissants — acide et nitrile — qu'aucune quantité d'amide secondaire ne s'est ainsi formée.

Si l'on rapproche ce fait de la constatation déjà établie, que le dibutanamide est obtenu par cette méthode en quantité beaucoup moins considérable déjà que le dipropanamide et surtout que le diéthanamide, il est permis d'en-

visager cette réaction comme diminuant d'énergie au fur et à mesure qu'augmente le nombre d'atomes de carbone et tendant vers une limite qui sera déterminée par la température à laquelle les deux corps réagissant l'un sur l'autre pour donner l'amide secondaire seront détruits par la chaleur.

On a déjà remarqué, en effet, que, dans la préparation du dibutanamide normal, le liquide retiré des tubes scellés après chauffage à 200-205° possédait une forte coloration brune indiquant un commencement de décomposition. L'altérabilité des acides et des nitriles organiques par la chaleur augmentant avec leur richesse en carbone, il est facile de prévoir une limite au delà de laquelle ces corps seront décomposés et ne pourront donner lieu en conséquence à la formation d'amide secondaire. Pour le diisovaléramide, la température de 200° étant insuffisante, on a porté le mélange d'acide et de nitrile à 250° et on a pu obtenir ainsi une très petite quantité de produit.

PRÉPARATION PAR LE NITRILE ET L'ACIDE ISOVALÉRIQUES

Dans un tube de verre résistant, on a introduit 10 gr. 20 d'acide isovalérique et 9 gr. 40 de nitrile, soit une molécule de nitrile pour une molécule d'acide. Le mélange a été porté lentement à 250° et maintenu à cette température pendant 60 heures.

Après refroidissement, on constate que le liquide a fortement noirci, mais n'a subi qu'une contraction inappréciable. A l'ouverture du tube, il ne se produit pas de dégagement gazeux. On distille dans le vide le liquide du tube ; la plus grande partie passe vers 80° sous une pression de 21 mil-

limètres; la température s'élève ensuite tandis que la distillation se ralentit; on arrête l'opération quand le thermomètre arrive à 125° sous 54 millimètres.

Par le refroidissement, le liquide resté dans le ballon se prend en une masse solide cristalline fortement colorée. On reprend ce résidu par l'alcool absolu et on laisse cristalliser: on obtient ainsi de belles aiguilles encore souillées par la matière brune des tubes. Pour les purifier complètement, on les redissout dans l'alcool à 75° bouillant, d'où le corps, peu soluble à froid, se précipite rapidement par le refroidissement en une bouillie blanche que l'on essore aussitôt. On fait recristalliser une deuxième fois dans de l'alcool à 95°.

On obtient ainsi environ 0 gr. 80 d'aiguilles blanches fondant à la température de 94°.

Le produit a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I	II	Théorie pour (C ⁹ H ⁹ O) ² AzH
Poids de la substance.	0.2266	0.2632	
Trouvé CO ²	0.5430	0.6242	
— H ² O.	0.2145	0.2456	
Soit C %.	64.56	64.68	64.87
— H %.	10.52	10.37	10.21

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ⁹ H ⁹ O) ² AzH
Poids de la substance.	0.3595	0.3205	
Volume de l'azote recueilli V .	24 ^{cc}	21 ^{cc} . 5	
H .	758 ^{mm}	759 ^{mm}	
T .	16°5	17°	
Azote trouvé.	0.0277	0.0248	
Soit Az %.	7.71	7.74	7.56

PRÉPARATION PAR LE CHLORURE D'ISOVALÉRYLE ET L'ISOVALÉRAMIDE

On a chauffé 10 grammes d'isovaléramide avec 25 grammes de chlorure d'isovaléryle à 110° pendant six heures en tube scellé. Après refroidissement, le tube contient un liquide sirupeux légèrement coloré en brun que l'on distille dans le vide au bain-marie.

La partie qui passe à la distillation possède une odeur très nette de nitrile, et ce liquide, soumis à la distillation fractionnée à la pression ordinaire, permet de recueillir ainsi 4 grammes d'un liquide bouillant à 127-128° (point d'ébullition du nitrile isovalérique, 129°). La majeure partie du liquide distillé est constituée par du chlorure de valéryle qui a été ajouté en grand excès.

La partie qui n'a pas distillé à la température du bain-marie, abandonnée au refroidissement, se prend en une masse compacte de petits cristaux incolores, encore imprégnés d'une forte proportion de nitrile. On les purifie par des dissolutions répétées dans l'eau et dans l'alcool. Finalement on les essore à la trompe et on les lave avec quelques gouttes d'eau pour enlever les dernières traces d'eaux-mères qui les imprègnent.

On évite la formation presque complète de nitrile en diminuant et la proportion de chlorure de valéryle et la température de l'opération :

10 grammes d'isovaléramide sont chauffés à 90-100° en tube scellé avec 12 grammes de chlorure d'isovaléryle pendant quatre heures. Après refroidissement, le tube contient un liquide incolore qui, distillé dans le vide comme dans le cas précédent, laisse une masse cristalline, que l'on purifie

comme il a été dit plus haut. Le rendement, qui ne dépassait pas 1 gramme dans le cas précédent, s'élève ici jusqu'à 3 grammes 50.

La substance se présente en fines aiguilles fusibles à 94°.

Pour l'analyse, la matière a été séchée par une longue exposition dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

On a obtenu les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour (C ⁵ H ⁹ O) ² AzH
Poids de la substance.	0.2154	0.2477	
Trouvé CO ²	0.5121	0.5877	
— H ² O	0.1992	0.2127	
Soit C %	64.84	64.71	64.87
— H %	10.38	10.44	10.21

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ⁵ H ⁹ O) ² AzH
Poids de la substance.	0.4043	0.3311	
Volume de l'azote recueilli V.	27 ^{cc}	22 ^{cc}	
H.	762 ^{mm}	761 ^{mm}	
T.	15 ^{°5}	16 [°]	
Azote trouvé.	0.0314	0.0255	
Soit Az %	7.79	7.72	7.56

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie.

Le dissolvant employé est le benzène.

Teneur du benzène en amide secondaire.	1 g. 765 %
Point de congélation du benzène utilisé.	5° 27
Point de congélation du benzène contenant le corps en dissolution.	4° 81
Abaissement.	0° 46

Appliquant la formule de Raoul

$$M = C \times \frac{P}{A}$$

on a pour le poids moléculaire

$$M = 49 \times \frac{1.765}{0.46} = 188$$

La théorie donne pour la formule totale $C^{10}H^{19}O^2Az$ le poids moléculaire $M = 185$.

Propriétés. — Le diisovaléramide constitue de fines aiguilles blanches, fusibles à 94° . Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans le benzène et le xylène.

Sa solution alcoolique ne précipite pas par l'addition de chlorure de platine. Le mélange, acidifié par l'acide chlorhydrique et évaporé au bain-marie, ne donne aucun produit de combinaison de l'amide secondaire avec le chlorure métallique. Sa solution alcoolique ne précipite pas par addition d'une solution alcoolique de chlorure mercurique. Sa solution benzénique ne précipite pas par addition d'une solution d'acide picrique dans le même dissolvant.

Le diisovaléramide, comme ses homologues inférieurs, ne possède donc aucune des propriétés basiques des amides primaires.

DIPENTANAMIDE NORMAL

La préparation de ce composé s'effectue comme celle de ses homologues inférieurs.

10 grammes de pentanamide normal et 8 grammes de

chlorure de pentanoyle sont placés dans un tube de verre fort et chauffés au bain d'huile à la température de 95-100° pendant 6 heures. On laisse refroidir pendant 24 heures. A l'ouverture du tube, il ne se produit aucun dégagement gazeux ; le liquide est assez fortement coloré en brun et une petite quantité de produit blanc cristallin se trouve dans le fond du tube ; on le sépare par décantation, filtration et essorage.

Le produit cristallin présente à l'analyse les caractères du chlorure d'ammonium.

Le liquide sirupeux qui a été séparé par décantation est distillé sous une pression de 22 millimètres à la température du bain-marie. La partie liquide recueillie dans ces conditions est surtout constituée par du chlorure de pentanoyle.

La partie qui n'a pas distillé additionnée de quelques centimètres cubes d'eau froide, se prend immédiatement en une masse brunâtre que l'on essore à la trompe. Le liquide aqueux recueilli possède une forte odeur de nitrile. Il est recouvert d'une légère couche surnageante d'un liquide huileux qui, au bout de quelques heures, forme une croûte cristalline à la surface du liquide.

Le produit solide est recristallisé dans l'alcool à 75° à chaud. Par le refroidissement, on recueille l'amide secondaire sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 100°.

A l'analyse, ce composé a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour (C ⁵ H ⁹ O) ² Az11
Poids de la substance.....	0.2336	0.1942	
Trouvé CO ²	0.5538	0.4609	
— H ² O.....	0.2106	0.1842	
Soit C %.....	64.66	64.73	64.87
— H %.....	10.47	10.54	10.21

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour (C ⁵ H ⁹ O) ² AzH
Poids de la substance.....	0.3828	0.3500	
Volume de l'azote recueilli V.	24 ^{cc} .5	23	
H.	764 ^m	763,5 ^m	
T.	18°	18°	
Azote trouvé.....	0.0283	0.0265	
Soit Az %.....	7.66	7.69	7.56

On a déterminé le poids moléculaire par la cryoscopie en employant le benzène comme dissolvant :

Teneur du benzène en amide secondaire.....	1.67 %
Point de congélation du benzène utilisé,.....	5°27
Point de congélation du benzène contenant la substance	<u>4°84</u>
Abaissement.....	0.43

En appliquant la formule de Raoult :

$$M = C \times \frac{P}{A}$$

on trouve pour le poids moléculaire :

$$M = 49 \times \frac{0.167}{0.43} = 190$$

Le poids moléculaire théorique = 185.

Le dipentanamide normal se présente en fines aiguilles fusibles à 100°. Comme ses homologues inférieurs il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans les dissolvants organiques.

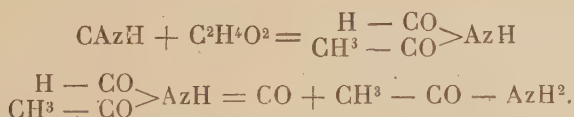
Il ne se combine pas avec l'acide picrique et est rapidement hydrolysé par les acides minéraux.

CHAPITRE II

AMIDES MIXTES

La préparation des amides secondaires par l'action des nitriles sur les acides gras n'a pas permis jusqu'ici d'isoler des amides mixtes, c'est-à-dire provenant de la substitution de deux radicaux d'acides différents à deux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque.

M. Armand Gautier, en faisant agir le formonitrile sur l'acide acétique vers 200° (1) et distillant le liquide qui provient de la réaction, constata qu'à partir de 190°, il se produisait un abondant dégagement d'oxyde de carbone. Le produit distillé étant constitué par de l'acétamide, M. Armand Gautier émit l'hypothèse qu'il s'était formé d'abord de la formiacétamide, instable à cette température comme la formiamide elle-même, de sorte qu'on peut représenter sa formation et sa décomposition par les deux équations suivantes :

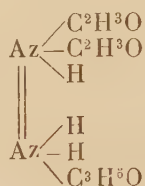


Quoi qu'il en soit, le produit ne fut pas isolé.

En faisant agir d'une manière analogue l'acide acétique

(1) Compte rendu, 1868, t. CXVII, p. 1255.

sur le nitrile acétique, mélangés molécule à molécule, et chauffant seulement quelques heures à 100°, le même auteur obtint un produit qui contenait le radical de l'acide acétique et celui de l'acide propionique, et qu'il reconnut être la propiodiacétodiamide de formule :



Ce n'est point là un amide mixte, au sens exact du mot, mais plutôt, comme l'indique sa formule développée, une combinaison moléculaire de diacétamide et de propionamide.

On n'a donc isolé, jusqu'à maintenant, aucun produit répondant à la formule générale :



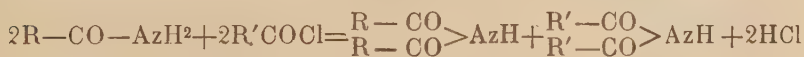
J'ai pu obtenir un certain nombre d'amides mixtes en utilisant le mode de préparation employé pour l'obtention des amides secondaires symétriques, c'est-à-dire en faisant agir les chlorures d'acides sur les amides primaires aux environs de 100°.

Je signale immédiatement que, dans la préparation des composés dissymétriques, les rendements sont toujours beaucoup moins avantageux que lorsqu'on a pour but l'obtention des amides secondaires symétriques. Rarement j'ai pu obtenir plus de 1 gr 50 à 2 grammes de matière en mettant en œuvre ordinairement 10 à 12 grammes d'amide primaire.

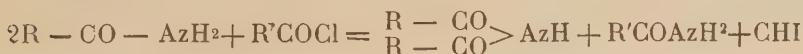
Un amide secondaire mixte déterminé peut, théoriquement, prendre naissance par les deux réactions :



Ainsi le propanoylbutanamide doit se former aussi bien par l'action du chlorure de butanoyle sur le propanamide que par celle du chlorure de propanoyle sur le butanamide. C'est ce qui se produit effectivement. — On pourrait se demander, en outre, si l'une des deux réactions ci-dessus n'est pas préférable à l'autre, soit qu'elle favorise les rendements, soit qu'elle évite la formation de produits secondaires dont on pourrait prévoir la production ; il ne paraît pas impossible, en effet, que le mélange des corps ci-dessus donnât lieu à la formation d'amides secondaires symétriques qui pourraient prendre naissance d'après la réaction suivante :



ou encore



J'ai pu constater cependant qu'il ne paraît y avoir aucun avantage à préférer l'une à l'autre ces deux sortes de réactions ; les rendements sont toujours faibles et on n'a dans aucun cas isolé de composé symétrique.

PROPANOYLBUTANAMIDE

On chauffe en tube scellé à 95° pendant 6 heures un mélange de 7 grammes de butanamide et 18 grammes de chlorure de propanoyle.

Après refroidissement, on ouvre le tube qui contient un liquide sans trace de corps cristallisés et on le distille au bain-marié dans le vide. Une petite quantité de liquide passe à la distillation. Le résidu se prend en masse dans le ballon; on le dissout à chaud dans l'eau distillée, et par refroidissement on obtient un gâteau cristallin répandant une odeur très nette de nitrile.

On essore à la trompe la masse cristalline sur un disque ad hoc, et on fait recristalliser dans l'alcool à 75°.

Pour l'analyse, le produit a été séché à l'étuve à 80°, puis exposé longuement sur l'acide sulfurique concentré; on a obtenu les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour C ⁷ H ¹² O ² AzH
Poids de la substance	0.2164	0.2475	
Trouvé CO ²	0.4654	0.5315	
— H ² O	0.1793	0.2076	
Soit C %	58.66	58.57	58.74
— H %	9.21	9.32	9.09

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour C ⁷ H ¹² O ² AzH
Poids de la substance	0.3666	0.3132	
Volume de l'azote recueilli V	31 ^{cc}	26.5	
H	756 ^{mm}	758 ^{mm}	
T	14°	14°	
Azote trouvé	0.036115	0.03095	
Soit Az %	9.85	9.88	9.79

Le propanoylbutanamide se présente en fines aiguilles fusibles à 109°

Propanoylméthylpropanamide. — Propioisobutyramide

10 grammes de propanamide et 10 grammes de chlorure d'isobutyryle ont été chauffés en tube scellé à 110-115° pendant six heures. Après refroidissement, le tube contient un liquide sirupeux que l'on distille au bain-marie dans le vide. Le résidu, non distillable dans ces conditions de température et de pression, se prend par le refroidissement en une masse compacte, très dure, cristalline, que l'on essore sur une plaque poreuse et qu'on lave avec une petite quantité d'eau. Le produit est dissous dans l'alcool à 95° à chaud, et la liqueur, abandonnée au refroidissement dans le vide, laisse déposer de longues aiguilles blanches, fusibles à 140°. Pour l'analyse, la substance a été séchée à l'étuve à 100°.

On a obtenu les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour $C^7H^{12}O^2AzH$
Poids de la substance	0.2644	0.3132	
Trouvé CO^2	0.5673	0.6775	
— H^2O	0.2229	0.2655	
Soit C %	58.52	58.71	58.74
— H %	9.37	9.42	9.09

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour $C^7H^{12}O^2AzH$
Poids de la substance	0.3233	0.3379	
Volume de l'azote recueilli V	27 ^{cc} 5	29 ^{cc}	
H	759 ^{mm}	759 ^{mm}	
T	14 [°] 5	14 [°] 5	
Azote trouvé	0.0321	0.0338	
Soit Az %	9.93	10.02	9.79

Le propanoylméthylpropanamide se présente en fines aiguilles fusibles à 140°, mais se volatilisant notablement bien avant d'atteindre la température de fusion.

Propanoylméthylbutanamide. — Propioisovaléramide

On chauffe au tube scellé à 110° pendant quatre heures un mélange de 10 gram. de propanamide et de 15 gram. de chlorure d'isovaléryle.

Le tube refroidi contient un liquide légèrement coloré en brun, sirupeux, que l'on distille au bain-marie dans le vide. Le ballon contenant le résidu est ensuite chauffé directement et le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à la température de 118-120°, à laquelle il distille un liquide qui, par refroidissement, se prend en une masse cristallisée blanche.

On fait recristalliser le produit dans l'alcool à 40° à chaud. Par refroidissement, on obtient des aiguilles blanches fondant à 67°-68°.

Le produit a été séché par une longue exposition dans le vide sur l'acide sulfurique.

A l'analyse, on a obtenu les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour $C^8H^{14}O^2AzH$
Poids de la substance.....	0.3137	0.2886	
Trouvé CO^2	0.7019	0.6453	
— H^2O	0.2744	0.2793	
Soit C %.....	61.03	60.99	61.14
— H %.....	9.72	9.68	9.55

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour $C^8H^{14}O^2AzH$
Poids de la substance	0.3085	0.3994	
Volume de l'azote recueilli V	24 ^{cc}	31 ^{cc}	
	H 753 ^{mm}	755 ^{mm}	
	T 13°	13°,5	
Azote	0.0279	0.0362	
Soit Az %.....	9.08	9.06	8.91

Le propanoylméthylbutanamide constitue un amas feutré d'aiguilles blanches fusibles à 68°.

Butanoylméthylpropanamide. — Butyroiisobutyramide.

10 grammes de butanamide normal et 10 grammes de chlorure d'isobutyryle sont chauffés en tube scellé à 105-110° pendant 6 heures.

Le liquide sirupeux et incolore qui est contenu dans le tube est après refroidissement, distillé au bain-marie dans le vide. Quand la distillation est terminée, on abandonne à lui-même le résidu, qui ne tarde pas à se solidifier en une masse cristalline que l'on redissout dans l'eau bouillante ou dans une petite quantité d'alcool chaud à 80°. Par refroidissement de la liqueur aqueuse ou alcoolique, on obtient de fines aiguilles fusibles à 103°.

La substance est séchée à l'étuve à 55-60°. Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour $C^8H^{14}O^2AzH$
Poids de la substance.....	0.2217	0.2628	
Trouvé CO ²	0.4966	0.5876	
— H ² O.....	0.1957	0.2280	
Soit C %.....	61.09	60.98	61.14
— H %.....	9.81	9.64	9.55

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour $C^8H^{14}O^2AzH$
Poids de la substance	0.3484	0.2626	
Volume de l'azote recueilli V.	28 ^{cc}	21 ^{cc}	
H.	761	762 ^m	
T.	19°	20°	
Azote trouvé	0.0320	0.023)	
Soit Az %	9.21	9.13	8.91

Le butanoylméthylpropanamide se présente en aiguilles fusibles à 103°. A sa température de fusion, il se volatilise notablement et se sublime dans les parties froides du tube capillaire qui sert à déterminer cette température.

Butanoylméthylbutanamide. — Butyroisovaléramide

On mélange 10 gram. de butanamide normal et 15 gram. de chlorure d'isovaléryle et on les chauffe à 130° pendant 6 heures. Au bout de ce temps, on constate qu'il s'est déposé au fond du tube une petite quantité d'une matière blanche cristalline que surnage un liquide sirupeux. Celui-ci, distillé au bain-marie dans le vide, laisse un résidu cristallisé, à odeur de nitrile, que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool à 75°.

La partie cristalline a été identifiée par les réactions ordinaires de l'analyse qualitative avec le chlorure d'ammonium.

La substance que l'on a purifiée par cristallisation dans l'alcool est séchée dans le vide sulfurique. Le dosage de ses éléments a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour $C^9H^{16}O^2 AzH$
Poids de la substance.....	0.3116	0.2648	
Trouvé CO^2	0.7200	0.6127	
— H^2O	0.2854	0.2409	
Soit C %.....	63.02	63.11	63.15
— H %.....	10.18	10.11	9.94

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour $C^9H^{16}O^2 AzH$
Poids de la substance	0.2584	0.3577	
Volume de l'azote recueilli V	19 ^{cc}	26 ^{cc}	
H	763 ^m ,5	762 ^m	
T	21°	22°	
Azote trouvé.....	0.02163	0.02940	
Soit Az %.....	8.37	8.22	8.18

Le butanoylméthylbutanamide fond à 88°.

Méthylpropanoylméthylbutanamide. — Isobutyroisovaléramide

On chauffe en tube scellé pendant 6 heures à 120-130° un mélange formé de 10 grammes d'isovaléramide et 10 grammes de chlorure d'isobutyryle. Le tube étant refroidi, le contenu est constitué par un liquide sirupeux surnageant une petite quantité (0.30 environ) d'une matière blanche cristalline. Les deux substances sont séparées par décantation et filtration.

La matière cristalline, recueillie, lavée à l'éther anhydre et à l'alcool absolu, puis séchée, a montré à l'analyse qu'elle possédait la composition du chlorure d'ammonium.

Le liquide sirupeux est distillé au bain-marie dans le vide, la partie distillée contient une quantité notable de nitrile ; le résidu est repris par l'eau bouillante ; en se refroidissant, la liqueur aqueuse se recouvre d'une couche huileuse qui ne tarde pas à se concréter en une masse compacte de matière cristallisée. Le produit solide, purifié par dissolution dans l'alcool à 80°, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour $C^9H^{16}O^2AzH$
Poids de la substance.....	0.2733	0.2918	
Trouvé CO^2	0.6322	0.6408	
— H^2O	0.2513	0.2670	
Soit C %.....	63.09	63.01	63.15
— H %.....	10.22	10.17	9.94

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour $C^9H^{16}O^2AzH$
Poids de la substance.....	0.2803	0.3857	
Volume de l'azote recueilli V.	20 ^{cc} ,5	28 ^{cc}	
H.	763	762 ^{mm}	
T.	22°	19°	
Azote trouvé	0.02321	0.03213	
Soit Az %.....	8.28	8.33	8.18

L'isobutyroisovaléramide se présente en lamelles nacrées, à toucher onctueux, fusibles à 94°.

Méthylpropanoylpentanamide. — Isobutyrovaléramide

Ce composé est obtenu comme les précédents en chauffant en tube scellé 10 grammes de pentanamide normal et

10 grammes de chlorure d'isobutyryle à 120-130° pendant six heures. On constate la formation d'une petite quantité de chlorure d'ammonium. Le liquide sirupeux qui surnage est distillé au bain-marie sous pression réduite, et le résidu, repris par l'eau, abandonne de fines aiguilles que l'on essore, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

La substance a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	I	II	Théorie pour $C^9H^{16}O^2AzH$
Poids de la substance	0.2548	0.2229	
Trouvé CO^2	0.5887	0.5146	
— H^2O	0.2346	0.2030	
Soit C %	63.01	62.96	63.15
— H %	10.23	10.12	9.94

Dosage de l'azote

	I	II	
Poids de la substance	0.2891	0.2602	
Volume de l'azote recueilli V	21 ^{cc}	19 ^{cc}	
	H 759	757.5	
	T 18°,5	20°	
Azote trouvé	0.02403	0.02156	
Soit Az %	8.31	8.29	8.18

L'isobutyrovaléramide fond à 84°.

CHAPITRE III

AMIDES TERTIAIRES

Nous avons vu (page 15), que le seul corps de cette série qui ait été signalé dans la série acyclique est la triacétamide. Pour les raisons que j'ai déjà exposées, on semblait autorisé à mettre en doute la réaction de Wickelhaus, ou tout au moins il a paru nécessaire de la reprendre et d'en vérifier les résultats.

Dans ce but, 20 gr. 4 d'anhydride acétique soigneusement rectifié, et 8 gr. 2 d'éthanenitrile furent chauffés à 200-205° pendant 12 heures. Le mélange ne subit aucune contraction mais se colora légèrement en brun. Après refroidissement, le tube fut ouvert et son contenu distillé sous pression réduite (22 millimètres). La presque totalité du produit était constituée par les deux corps mis en présence et qui n'étaient pas entrés en réaction. Vers la fin seulement, le thermomètre s'éleva vers 160°. Le liquide qui distilla à partir de cette température se condensa par le refroidissement en une masse blanche, d'aspect soyeux, se montrant au microscope formée de longues aiguilles.

Le point de fusion de ce produit est effectivement 78°5-79°, comme l'a indiqué Wickelhaus; mais sa composition élémentaire est non pas celle de la triacétamide, mais bien celle de la diacétamide.

En effet, le produit ayant été purifié par recristallisation dans l'éther anhydre, on a obtenu à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de l'azote

	I	II	Théorie pour $C^6H^{10}O^2AzH$
Poids de la substance	0.2250	0.1820	
Volume de l'azote recueilli V	28 ^{cc}	22 ^{cc} 5	
H	762	761	
T	21°	21°	
Azote trouvé	0.03182	0.02553	
Soit Az %	14 14	14.03	13.80

Il résulte donc de l'expérience ci-dessus que la triacétamide ne se forme pas par l'action de l'anhydride acétique sur le nitrile correspondant, ce qui peut tenir, d'une part, à l'instabilité naturelle des composés de ce genre, et d'autre part, à la température élevée à laquelle on doit porter le mélange des corps réagissants.

Déjà la diacétamide chauffée à 250° en tube scellé se dissocie en ses éléments et régénère l'acide et le nitrile acétiques. Il paraît vraisemblable que, même si l'amide tertiaire était susceptible de se former par l'union directe des composants indiqués ci-dessus, la réaction se trouverait limitée par sa réversibilité même dans les conditions de température utilisée qui entraîne la décomposition de la triacétamide en anhydride et nitrile acétiques.

Les mêmes opérations répétées avec les corps qui seraient, suivant la théorie de Wickelhaus les générateurs du tripropanamide et du tributanamide, n'ont donné que les amides secondaires correspondants : dipropanamide et dibutanamide.

CONCLUSIONS

De l'étude ci-dessus je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° La préparation des amides secondaires peut être effectuée par l'action des nitriles sur les acides correspondants. Mais la réaction, avantageuse pour les composés peu riches en carbone, ne donne que de faibles rendements pour les dérivés des acides à 4 ou 5 atomes de carbone. Elle exige une élévation croissante de la température, élévation qui limite la formation de l'amide secondaire par sa décomposition à partir de 250°.

2° On obtient facilement les amides secondaires par l'action des chlorures d'acides sur les amides primaires en tube scellé. La température de l'opération doit s'élever aux environs de 100° et ne pas dépasser 115 à 120°. A partir de cette limite, on observe la formation de nitrile par déshydratation de l'amide primaire et celle de chlorure d'ammonium qui paraît être simultanée de la formation d'amide en petite quantité tertiaire.

3° Les amides secondaires sont des corps solides, cristallisés, d'autant moins solubles dans l'eau qu'ils sont plus riches en carbone, solubles dans l'alcool chaud, l'éther et les carbures aromatiques.

4° En solution aqueuse, les amides secondaires sont rapi-

dement hydrolysés avec formation d'amide primaire et mise en liberté d'une molécule d'acide organique.

5° En solution aqueuse et en présence des acides minéraux forts, l'hydrolyse est plus avancée et ces composés sont transformés en sel ammoniacal et acide libre. Ces deux réactions montrent que les amides secondaires sont douées de peu de stabilité.

6° Les amides secondaires ne possèdent aucune des propriétés basiques qui caractérisent les amides primaires ; ce sont des composés neutres qui ne se combinent ni aux acides minéraux, ni à l'acide picrique. Ils ne donnent aucun produit de combinaison avec les chlorures de platine, d'or ou de mercure.

7° Contrairement à ce qu'on a cru jusqu'à ce jour, les amides tertiaires ne paraissent pas prendre naissance par l'action des anhydrides sur les nitriles.

8° Par le mode de préparation indiqué ci-dessus, j'ai obtenu : le dipropanamide et le bis-méthylpropanamide, déjà préparés, et les corps nouveaux suivants :

Dibutanamide normal :



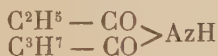
Bis-méthylbutanamide :



Dipentanamide normal :



Propanoylbutanamide :



Propanoylméthylpropanamide :



Propanoylméthylbutanamide :



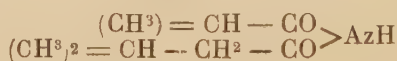
Butanoylméthylpropanamide :



Butanoylméthylbutanamide :



Méthylpropanoylméthylbutanamide :



Méthylpropanoylpentanamide ;



BIBLIOGRAPHIE

- A. GAUTIER. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, tom. LXVII, décembre 1858.
- HOFMANN. — Berichte der deutsche Chemische Gesellschaft, tom. XIV, pag. 2725 ; tom. XV, pag. 977.
- HENTZCHELL. — Berichte der deutsche Chemische Gesellschaft, tom. XXIII, pag. 2394.
- R. OTTO et J. TRÜGERS. — Berichte der deutsche Chemische Gesellschaft, tom. XXII, pag. 1455.
- LINNEMANN. — Jahresberichte für Chem. 1867, pag. 601.
- A. WALSH TITHERLEY. — Journal of the Chemical Society, juin 1901.
- STRECKER. — Ann. der Chem. u. Pharm., tom. CIII, pag. 324.
- WICKELHAUS. — Berichte der deutsche Chemische Gesellschaft, tom. III, pag. 847.

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le 9 Janvier 1904

Le Recteur,
Ant. BENOIST.

Vu :
Montpellier, le 9 Janvier 1904

Le Directeur,
G. MASSOL.
